

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **02134312 A**(43) Date of publication of application: **23.05.90**

(51) Int. Cl.

**A61K 7/06**  
**A61K 7/075**  
**A61K 7/08**

(21) Application number: **63287401**(22) Date of filing: **14.11.88**(71) Applicant: **KAO CORP**

(72) Inventor:  
**OMURA HISAO**  
**UEHARA KENICHI**  
**OKISAKA KOUICHI**  
**TANAKA YUKITAKA**  
**NAITO YUKIO**

(54) **HAIR COSMETIC**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a hair cosmetic with hardly any stickiness, excellent in touch and improved in brushability by blending a chitosan derivative prepared by reacting chitosan or low-molecular chitosan with saccharides having reducing terminals with other ingredients.

**CONSTITUTION:** A skin cosmetic obtained by blending a chitosan derivative prepared by reacting chitosan (prepared from a crab, lobster, etc., and having  $\approx 40\%$

deacetylation degree) or low-molecular chitosan (e.g., obtained by treating chitosan with concentrated hydrochloric acid or chlorine gas, sodium perchlorate, etc.) with saccharides (e.g., glucose, galactose or mannose) having reducing terminals with a reducing agent, such as sodium cyanoboron hydride, with other ingredients. The amount of the above-mentioned derivative based on the hair cosmetic is preferably at a ratio of 0.01-10wt.%, especially 0.05-2wt.% in the final composition.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&amp;Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A)

平2-134312

⑮ Int. Cl.<sup>5</sup>A 61 K 7/06  
7/075  
7/08

識別記号

庁内整理番号

8314-4C  
8314-4C  
8314-4C

⑬ 公開 平成2年(1990)5月23日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 毛髪化粧料

⑯ 特 願 昭63-287401

⑰ 出 願 昭63(1988)11月14日

⑱ 発 明 者 大 村 久 雄 茨城県鹿島郡神栖町大野原1丁目8番4-201  
 ⑱ 発 明 者 上 原 健 一 茨城県鹿島郡波崎町土合本町1丁目8762-23 花王寮  
 ⑱ 発 明 者 沖 坂 浩 一 茨城県鹿島郡波崎町土合本町1丁目8762-23 花王寮  
 ⑱ 発 明 者 田 中 幸 隆 茨城県鹿島郡波崎町土合本町1丁目8762-23 花王社宅1-104  
 ⑱ 発 明 者 内 藤 幸 雄 東京都世田谷区上用賀4-35-12-113  
 ⑲ 出 願 人 花 王 株 式 会 社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号  
 ⑳ 代 理 人 弁 理 士 古 谷 馨

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

毛髪化粧料

## 2. 特許請求の範囲

キトサン又は低分子化したキトサンと、還元末端を有する糖類とを反応して得られるキトサン誘導体を配合してなる毛髪化粧料。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、キトサン又は低分子化したキトサンと、還元末端を有する糖類とを反応して得られる誘導体を配合して得られる毛髪化粧料に関するものである。

〔従来の技術及びその課題〕

従来より、毛髪を固定し、仕上がり美しくする目的でセットローションやヘアースプレー、セットシャンプー、リンス等の毛髪化粧料が用いられている。また、この毛髪化粧料は毛髪の乱れを防ぐために用いられている。

しかし、従来の毛髪化粧料は、①毛髪に付着

させたとき乾燥中及び乾燥後、べたつきが発生し、感触を著しく損ねること、②くし、ブラシの通りが悪くなり、くし通したあと剥離（フレーキング）を起こし、セット保持力が著しく低下するなどの欠点があった。このような欠点を解消するため、化粧品用油脂を配合することが検討されてきたが、いずれも十分満足のゆくものではなかった。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者等は、毛髪処理用組成物に関し検討を重ねた結果、キトサン又は低分子化したキトサンと、還元末端を有する糖類とを反応して得られるキトサン誘導体を毛髪化粧料に配合することにより、毛髪に付着させたとき、乾燥後べたつきが少なく、感触が良好で、くし、ブラシの通りが良く、セット力を低下させることのない組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、キトサン又は低分子化したキトサンと、還元末端を有する糖類とを反応

して得られるキトサン誘導体を配合してなる毛髪化粧料に関するものである。

キトサンは通常カニ、エビなどの甲殻等から得られるキチンをアルカリ処理、酵素処理等により脱アセチル化することで得られる。ただし、本発明ではキチンとキトサンの区別として、脱アセチル化度が40%以上のものをキトサン、それ以下のものをキチンと定義する。

また低分子キトサンは、例えばキトサンを濃塩酸あるいは塩素ガス、過ホウ酸ナトリウム、過酸化水素水にて処理する方法、又はキチンを酸又はアルカリ処理し、脱アセチル化と同時にグリコシド分解させる方法、あるいはキチナーゼ等の酵素により加水分解する方法等により得られる。

還元末端を有する糖類としては、アルドース、ケトース類、例えばグルコース、ガラクトース、マンノース、アラビノース、キシロース、エリトロース及びグリセルアルデヒド、ヘブツロース、ヘキスロース、ペンツロース、更にはグル

コサミン、N-アセチルグルコサミン、ガラクトサミンなどのアミノ糖、デオキシ糖、分岐糖などが単糖としてあげられる。また、それら単糖を構成成分とする二糖乃至多糖の糖類、例えばマルトース、イソマルトース、マルトトリオース、ラクトースあるいは各種オリゴ糖、プルラン、イヌリン、アミロース、アミロペクチン、デキストラン、デキストリン、澱粉等の天然多糖など、及びそれらの分解物、異性化物、誘導体があげられる。それらの糖類の1種又は2種以上を反応に用いる。

本発明におけるキトサン又は低分子化したキトサンと還元末端を有する糖類の反応とは、シッフベースを還元する反応を意味するものである。通常、アミノ基とアルデヒド類が共存するとシッフベースを形成するが、シッフベースは不安定（水、酸、塩基等の存在で分解）であるため、更に還元して安定化することを行う。

還元剤としては反応性、選択性を考慮し、シアノ水素化ホウ素ナトリウム( $\text{NaCNBH}_3$ ) あるいは

はアミンボラン系還元剤、例えばアンモニアボラン( $\text{NH}_2\text{BH}_3$ )、モノメチルアミンボラン( $(\text{CH}_3)\text{NH}_2\text{BH}_3$ )、ジメチルアミンボラン( $(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$ )、トリメチルアミンボラン( $(\text{CH}_3)_3\text{NBH}_3$ )、ピリジンボラン( $\text{C}_5\text{H}_5\text{NBH}_3$ )を還元剤として用いることが好ましい。それらの還元剤の1種又は2種以上を反応に用いる。

また、糖側鎖を導入したキトサンの6位の一级アルコールを更に修飾し、例えばオキシエチレン、オキシプロピレン付加、カルボキシメチル化、リン酸化、硫酸化、ジヒドロプロピル化等を行った誘導体、あるいは2位のまだ糖側鎖の付加が行われていない一级アミンの修飾又は3位の二级アルコールの修飾を行った誘導体を用いても良い。

以上の様にして得られたキトサン誘導体は、更に溶剤洗浄、沈殿形成等による精製、あるいはゲル濾過、イオン交換カラムクロマトグラフィー等により精製を行うことができる。

これらのキトサン誘導体は、水あるいはアル

コール水溶液と配合した場合、感触が良好で、曳糸性の少ない溶液、粘稠な溶液、ゲル状溶液を形成する。

本発明によれば、これらのキトサン誘導体をそのまま又は溶液として毛髪化粧料に処方することにより、長続きするヘアスタイルを促進させ、感触、くし通りを良くすることが可能な毛髪化粧料を作ることができる。毛髪化粧料としては、例えばシャンプー、リンス、セトリオンジェル、エーロゾル、ポンプスプレー、ムース、コンディショナー、トリートメント、調色整髪剤等である。

これらの毛髪化粧料に対する、本発明のキトサン誘導体の配合率には特に制限はないが、最終組成物中の割合として0.01~10重量%、特に0.05~2重量%用いるのが好ましい。

#### 〔実施例〕

次に、実施例により本発明を更に詳しく説明する。しかし本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

## 実施例 1

キトサン〔加ト吉陶社製、キトサン9 B、脱アセチル化度90%、粘度300cps(0.5%/0.5%酢酸、20℃、B型粘度計)〕1gを300mlの三角フラスコに入れ、メタノール/1%酢酸=1/1の混合溶剤100mlを加えて十分に攪拌、溶解後、グルコース5gを加えて溶解した後、攪拌下においてジメチルアミンボラン2.0gを加え、24時間室温にて反応させた。反応の進行とともに反応系がゲル化し、次に白色化してきた。反応終了後メタノール300mlにて数回洗浄後、さらに90wt%エタノール水溶液300mlにて数回洗浄し、乾燥させた。収量は1.3gであった。

同様にして、表-1に示す如く糖類の種類を変えて実施例2～実施例5の誘導体を製造した。実施例1～実施例5に示すものは、1%水溶液で溶解あるいは粘稠な溶液かゲル状の溶液となった。

## 実施例 6

低分子化したキトサン〔キミツキトサンF、

(0.5%/0.5%酢酸、20℃、B型粘度計)〕10gに150mlの水を加え、攪拌、分散後、水酸化ナトリウム水溶液にてpHを11に調整後、70℃に加温する。過酸化水素水(市販の濃度約35%)5.25mlを加え、3時間反応させた。反応終了後、反応液を除去し、水洗、乾燥し、低分子キトサンを得た。その脱アセチル化度89%、粘度5cps(0.5%/0.5%酢酸、20℃、B型粘度計)、収量は8.1gであった。この低分子キトサン1gを300mlの三角フラスコに入れ、メタノール/1%酢酸水溶液=1/1の混合溶剤50mlを加えて溶解後、マルトース5gを加えて溶解し、さらにシアノ水素化ホウ素ナトリウム2.5gを加え、5時間反応させた。反応終了後、アセトン/水=5/1の混合溶剤300ml及びエーテル300mlにて洗浄、乾燥させた。収量1.6gであった。

同様にして、表-1に示す如く糖類の種類を変えて実施例12～実施例14の誘導体を製造した。実施例11～実施例14に示すものは、1%水溶液で溶解あるいは粘稠な溶液かゲル状

君津化学工業㈱社製、脱アセチル化度84.5%、粘度11cps(0.5%/0.5%酢酸、20℃、B型粘度計)〕1gをメタノール/1%酢酸=1/1の混合溶液60mlに加え溶解した後、N-アセチルグルコサミン5gを加えて溶解させる。更にピリジンボラン2.0gを加え、8時間室温にて反応させた。反応の進行とともに系がゲル化した。反応終了後、アセトン/水=5/1の混合溶剤300ml、0.1NのNaOH/エタノール/アセトン=1/2/1の混合溶剤300ml、更にジエチルエーテル300mlにて洗浄後、乾燥させた。収量1.5gであった。

同様にして、糖類の種類を変えて表-1に示す実施例7～実施例10の誘導体を得た。実施例6～実施例10に示すものは、1%水溶液で溶解あるいは粘稠な溶液かゲル状の溶液となった。

## 実施例 11

キトサン〔キトサンCLH、焼津水産化学工業㈱社製、脱アセチル化度85%、粘度200cps

の溶液となった。

## 試験例

以下に示す毛髪化粧用組成物を調製し、評価を行った。

## (組成)

実施例の誘導体	0.3%
ポリオキシエチレン(50) 硬化ヒマシ油	0.2%
無水エタノール	30.0%
香料	0.1%
蒸留水	69.4%

## (評価方法)

長さ18cm、重さ1.5gの毛束を水でぬらし、組成物0.3gを塗布し、自然乾燥させた。乾燥後、専門女性パネラー10名により官能評価を行った。評価はパネルの評価点の平均で示した。対照は実施例組成物を加えていないものを用いた。その結果を表-2に示す。

## (評価点)

触った時の感触/べたつき/ベラシ通りの評価  
+3 対照に比べて非常に 良い/無い/良い

+ 2	対照に比べて	良い／無い／良い
+ 1	対照に比べてやや	良い／無い／良い
0	対照と同じ	
- 1	対照に比べてやや	良い／無い／良い
- 2	対照に比べて	良い／無い／良い
- 3	対照に比べて非常に	良い／無い／良い

## 実 施 例 15 (毛髪セット剤)

実施例1に示す誘導体	0.3 %
イソプロパノール	10.0 %
エタノール	15.0 %
香料	適量
蒸留水	74.7 %

上記の溶液20mlを洗髪後の毛髪上に塗布し、乾燥させた。キトサン誘導体無添加のものに比べ、良好にセットされ、感触、つや、ブラッシング性が著しく向上された。他の実施例2～実施例14の誘導体を用いた場合も同様に良好であった。

## 実 施 例 16 (調色整髪剤)

が著しく改善された。他の実施例2～実施例14の誘導体を用いた場合も同様に良好であった。

## 実 施 例 18 (シャンプー)

実施例1に示す誘導体	0.2 %
α-オレフィン スルホン酸ナトリウム	10.0 %
パラフィンスルホン酸 ナトリウム	3.0 %
N-ラウリルグルタミン酸 トリエタノールアミン	4.0 %
無水硫酸ナトリウム	2.0 %
香料	適量
蒸留水	78.6 %

上記の組成物を用いて洗浄した毛髪は、感触、つや、ブラッシング性が改善された。他の実施例2～実施例14の誘導体を用いた場合も同様の効果があった。

## 実 施 例 19 (リンス)

実施例1に示す誘導体	0.2 %
セチルステアリルアルコール	4.0 %

実施例1に示す誘導体	0.3 %
------------	-------

1,4-ジ(β-ヒドロキシエチル アミノ)-2-ニトロ-5-クロ ルベンゼン	0.2 %
--	-------

エタノール	25.0 %
-------	--------

蒸留水	74.5 %
-----	--------

上記の溶液20mlを洗髪後の毛髪に塗布し、乾燥させた。毛髪は赤紫色に良好に染色され、かつ無添加のものとは比べて、整髪、つや、ブラッシング性が良好であった。他の実施例2～実施例14の誘導体を用いた場合も同様に良好であった。

## 実 施 例 17 (ゲル状毛髪セット剤)

実施例1に示す誘導体	0.7 %
カルボキシビニルポリマー	0.1 %
ラウリルピリジニウム クロライド	0.5 %
エタノール	20.0 %
蒸留水	78.4 %

上記の組成物30gを洗髪後の毛髪に塗布後、乾燥、あるいは水洗し、乾燥させた。毛髪は良好にセットされ、感触、つや、ブラッシング性

ココス(ペンタエトキシ) メチルアンモニウムクロライド	2.0 %
--------------------------------	-------

モノバルミチン酸ポリオキシ エチレン(20)ソルビタン	1.0 %
--------------------------------	-------

蒸留水	92.8 %
-----	--------

上記の組成物20gを洗髪した毛髪に塗布した後、水洗し、乾燥させた。その結果、毛髪の感触、つや、及びブラッシング性が改善された。他の実施例2～実施例14の誘導体を用いた場合も同様に良好であった。

表 1

		還元糖の種類	置換度* (%)
実 施 例	1	グルコース	61.3
	2	N-アセチルグルコサミン	42.5
	3	ラクトース	45.3
	4	アラビノース	38.3
	5	マルトース	35.4
	6	N-アセチルグルコサミン	27.1
	7	グルコース	59.4
	8	ラクトース	35.0
	9	キシロース	48.2
	10	イソマルトース	25.3
	11	マルトース	42.5
	12	ラクトース	42.1
	13	N-アセチルグルコサミン	16.9
	14	マルトトリオース	21.7

\* 置換度；キトサンの一級アミノ基への付加率を  
電位差滴定法にて求めた。

表 2

		感 触	べたつき感	ブラシ通り
実 施 例	1	+2.0	+1.8	+1.9
	2	+1.8	+1.7	+2.2
	3	+1.9	+1.2	+1.9
	4	+2.1	+2.0	+2.3
	5	+1.3	+1.0	+2.0
	6	+2.0	+1.8	+1.8
	7	+2.6	+2.1	+2.3
	8	+2.3	+1.7	+2.0
	9	+2.8	+2.5	+2.3
	10	+1.7	+1.9	+2.1
	11	+2.7	+2.0	+2.2
	12	+2.7	+2.3	+2.5
	13	+2.3	+2.1	+1.8
	14	+1.9	+2.2	+1.8

出願人代理人 古 谷 馨